

⑫ 公開特許公報(A) 平4-208277

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)7月29日

C 07 D 307/33

7729-4C
7729-4C

C 07 D 307/32

T
Q※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑥ 発明の名称 光学活性γ-ブチラクトン誘導体並びにそれらを含む液晶組成物

② 特 願 平2-330451

② 出 願 平2(1990)11月30日

⑦ 発 明 者 土 屋 和 彦 埼玉県草加市稲荷1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内

⑦ 発 明 者 杉 浦 淳 埼玉県草加市稲荷1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内

⑦ 発 明 者 鈴木 賢 治 埼玉県草加市稲荷1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内

⑦ 発 明 者 藤 井 恒 宣 埼玉県草加市稲荷1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内

⑦ 出 願 人 関東化学株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号

⑦ 代 理 人 弁理士 安田 有三

最終頁に続く

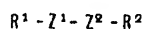
明 細 書

1. 発明の名称

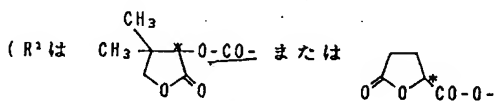
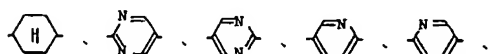


光学活性γ-ブチラクトン誘導体並び
にそれらを含む液晶組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



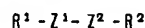
(I)

を表わし、R²は炭素原子数1~16の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基またはアルコキシ基を表わし、Z¹およびZ²は各々独立に 、または、 を表わし、Xは水素

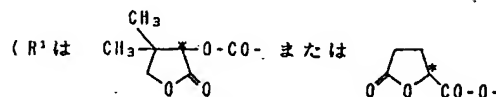
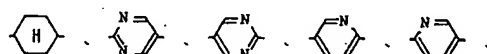


原子またはフッ素原子を表わす)で表わされ

る光学活性γ-ブチラクトン誘導体。

(2) 一般式



(I)

を表わし、R²は炭素原子数1~16の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基またはアルコキシ基を表わし、Z¹およびZ²は各々独立に 、または、 を表わし、Xは水素

原子またはフッ素原子を表わす)で表わされる光学活性γ-ブチラクトン誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする液晶組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は、新規な液晶性化合物並びにこれらの液晶性化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする液晶組成物に関する。更に詳しく言えば、本発明は、強誘電性液晶に関し、実用的な強誘電性液晶組成物作製の際、その組成成分として有用で且つ化学的安定性に優れた新規な光学活性 α -ブチラクトン環を有する液晶性化合物並びに、それらの新規な光学活性 α -ブチラクトン環を有する液晶性化合物の少なくとも1種を含有する液晶組成物に関する。

〔背景技術〕

時計、電卓、パーソナルワープロ、ポケットテレビ用等の表示素子として、液晶表示素子は広く用いられている。これは受光型で目が疲れない、消費電力が少ない、薄型である等の優れた特徴を有しているためであるが、一方においては応答速度が遅い、メモリー性がない等から応用面に於いて制限があった。応用面の拡大を図るため、従来用いられていたツイステッド

- 3 -

種のSmC相を有する化合物と光学活性化合物とを混合して得られる液晶組成物として用いられる。強誘電性液晶表示素子の研究開発は、当初(1)の方式で得られる液晶組成物を用いていたが、研究開発が進展し、SmC相を有する化合物に光学活性化合物を添加することにより強誘電性液晶が得られることが判明して以来、(2)の方式で得られる組成物を用いる方向にある。

特に、SmC化合物を混合して得られるSmC組成物(SmCホスト)に1種～数種の光学活性化合物(SmC*相を有している方が良いが、必ずしも有していなくともよい化合物でキラルドーバントと称される)を添加して強誘電性液晶組成物を作成する方法が主流となってきた。

これは、実用面に於て(2)の方が市場から要求される種々の特性(動作温度範囲、応答速度、自発分極、ラセンピッチ、化学的安定性等)を調整しやすいこと、また、SmC*化合物に比べてSmC化合物は安価に合成できること等から上記(2)の方式が有利と考えられているためだが

- 5 -

ネマチック(N)型表示方式を改良したスーパーツイステッドネマチック(STN)型表示方式等も見いだされている。しかし、これらは大画面表示或いはグラフィック表示用としては充分ではなく、これらに代わる液晶表示素子の研究も種々行われている。

その1つに強誘電性液晶[R.B.Meyerら: Physique, 36 L-69 (1975)]を利用した表示方式[N.A.Clarkら: Applied Phys.lett., 36, 899 (1980)]がある。

この方式は、従来方式に比べて100倍もの高速応答であること、およびメモリー性があること等の優れた特徴を有しているため、液晶表示素子の用途拡大が期待されている。強誘電性液晶は、液晶分子長軸が層法線方向とある角度を有する一連のスメクチック液晶を指すが、実用的にはカイラルスメクチックC(SmC*)相が用いられる。

表示素子作成用の強誘電性液晶は、(1)種々のSmC*相を有する化合物同士、または、(2)種

- 4 -

未だ実用化にあたっては種々の問題があり、強誘電性液晶組成物作製の際に有用な成分となりうる種々の化合物の開発が望まれている。

本発明者らは、前記(1)あるいは(2)の両方式で必要な光学活性化合物に着目し、特に、(2)方式のSmCホストに添加してSmC*相を誘起せしめ、液晶表示素子用材料として供することのできる強誘電性液晶組成物作成の際に有効なキラルドーバントに視点を置き、且つまた、安価に合成可能なキラルドーバントを得ることを目的に検討した。キラルドーバントに要求される特性の1つに、SmCホストにそれを添加することにより得られる強誘電性液晶組成物の自発分極が大きいことが挙げられる。これは強誘電性液晶における応答時間と自発分極の関係式 $\tau = \eta \cdot E / P_s$ (τ = 応答時間、 η = 粘性、 E = 電界、 P_s = 自発分極)から明らかなように、自発分極を大きくすれば応答時間を短くできるためである。

自発分極とキラルドーバントの分子構造との

- 6 -

関係については諸説はあるものの経験則の域を脱しておらず、未だ確固としたものはないが、それら説の1つに「強誘電性を発現させる分子構造中の双極子モーメントを持つ部分の自由回転を阻害すれば、全体としての双極子部分を一定方向に向かわせることが可能となり自発分極を大きくすることができる」(特開平 2-138274号公報参照)がある。

本説を参考に、本発明者らは、自発分極発現に係わる分子構造中の双極子が固定された構造を有する化合物であり、また、公知のキラードーバントが高価な原料を用いて合成されていたり、原料が安価であっても工程が長く、結果的には高価なものとなっており、実用上問題があると考えられることから、安価に合成が可能な化合物であることを念頭に鋭意研究した結果、SnC ホストに添加して、大きな自発分極と高速応答を示す強誘電性液晶組成物を作成することができ、また、安価に合成可能な新規光学活性 γ -ブチラクトン誘導体を見いだした。本発

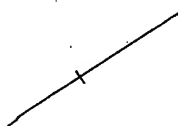
- 7 -

品組成物を提供するものである。

本発明に係る新規な液晶化合物は、それ自身単独ではSmC^{*}相を有していないが、それらをSmC^{*}ホスト液晶に適当な割合で混合すれば、電圧印加により高速な光学応答を示す強誘電性液晶組成物を作成することができる。

本発明に係る新規な液晶化合物は市販の光学活性化合物から安価に合成可能であり、実用的な強誘電性液晶組成物を作成する際の成分として有用な化合物である。

本発明に係る新規な液晶化合物は、以下に例示する合成経路により製造することができる。ここに示された合成経路は、本発明に係る新規な液晶化合物を得る合成経路の1例であって、一般式(I)で表わされる化合物の合成経路はこれに限られるものではない。

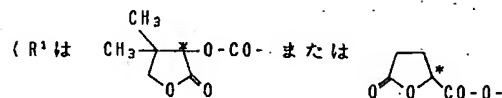


- 9 -

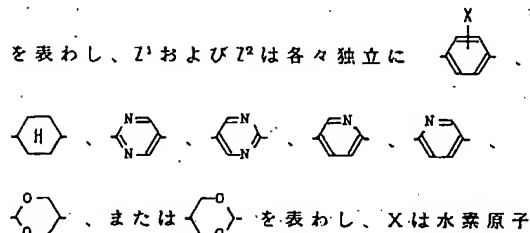
明は、かかる知見に基づいて完成するに至ったものである。

[発明の開示]

本発明は、一般式



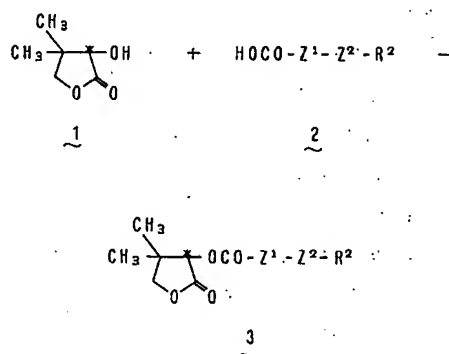
を表わし、R²は炭素原子数1~16の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基またはアルコキシ基



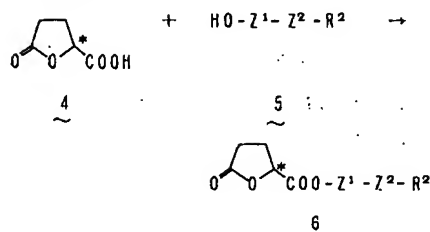
またはフッ素原子を表わす)で表わされる光学活性 γ -ブチラクトン誘導体、並びにそれらを少なくとも1種含有することを特徴とする液

- 8 -

合成経路(1)

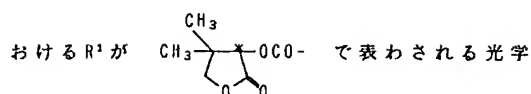


合成経路(2)

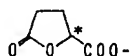


これらを詳細に説明すると、一般式(I)に

- 10 -



活性γ-ブチラクトン誘導体(式3)は、合成経路(1)により、市販の(R)-(-)-3,3-ジメチル-2-ヒドロキシ-γ-ブチラクトン(式1)と式2で表わされるカルボン酸誘導体とをジシクロヘキシルカルボジイミドおよび4-ジメチルアミノピリジンをを用いた脱水縮合反応により合成することができる。他方、一般式(I)におけるR¹が



れる光学活性γ-ブチラクトン(式6)は合成経路(2)により、市販の(S)-(+)-テトラヒドロ-5-オキソ-2-フランカルボン酸(式4)と式5で表わされるヒドロキシ化合物とをジシクロヘキシルカルボジイミドおよび4-ジメチルアミノピリジンをを用いた脱水縮合反応により合成することができる。

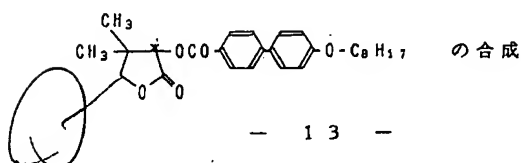
式2および式5で表わされる化合物の中で

— 1 1 —

明するが、実施例中に記載されている略記号は下記の意味を有する。

GLC	ガスクロマトグラフィー
HPLC	高速液体クロマトグラフィー
IR	赤外線吸収スペクトル
Mass	質量分析
C	結晶
S _x	同定出来なかったスメックチック相
S ₀	スメックチックB相
SmC, Sc	スメックチックC相
SmC*, Sc*	カイラルスメックチックC相
SmA, S _A	スメックチックA相
Ch	コレステリック相
Ne	ネマチック相
I	等方性液体
?	温度不明

実施例 1



— 1 3 —

-7¹-7²- がビフェニルおよびフェニルピリミジンであるものは市販されており、また、その他のもは公知の合成方法により得ることができる。

例えば、フッ素置換ビフェニル系化合物は、特開平1-207254号、同1-250335号、同1-229258号、同2-131451号、同2-174474号、同2-169537号公報等に記載の方法により、また、フェニルシクロヘキサン系およびシクロヘキシルシクロヘキサン系化合物は、特開昭57-70839号、同57-140737号、同57-209252号、同58-13545号、同58-65251号、同58-85842号、同58-140045号、同63-88156号公報等に記載の方法により、また、フェニルピリジン系化合物は、特開昭62-155257号、同62-175464号公報等に記載の方法により、並びにフェニルジオキサン系化合物は、特開昭55-85583号公報に記載の方法により得ることができる。

次に、実施例を掲載し、本発明を具体的に説

— 1 2 —

反応器にジヘキシルカルボジイミド 641mgと塩化メチレン40mlを仕込み溶解後、4-ジメチルアミノピリジン35mg、4-オクチルオキシビフェニル-4'-カルボン酸1gおよび(R)-(-)-3,3-ジメチル-2-ヒドロキシ-γ-ブチラクトン 401mgを加え、室温にて2日間撹拌した。

反応液を吸引ろ過し、そのろ液を濃縮した残留物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ベンゼン)にて精製し、さらに、アセトン/メタノール混合溶媒で再結晶して、(R)-4-(3,3-ジメチル-γ-ブチラクトン-2-オキシカルボニル)-4'-オクチルオキシビフェニル0.78g(収率52.4%)を得た。

この生成物の純度は、HPLCで99.0%であり、また、IRおよびMass分析で438に分子イオンピークが認められたこと、並びに用いた原料の関係から、得られた物質が目的物であることを確認した。

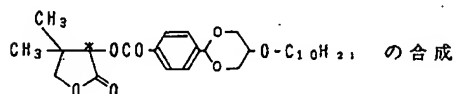
また、メトラ-ホットステージFP-82により、

— 1 4 —

偏光顕微鏡下で相変化を観察したところ、 n_D 153.8~155℃であった。

なお、比旋光度は $[\alpha]_D^{25} = +18.2^\circ$ ($C = 1$, CH_2Cl_2)であった。

実施例 2



実施例 1 における、4-オクチルオキシビフェニル-4'-カルボン酸 1 g に替えて 4-(5-デシルオキシ-1,3-ジオキサン-2-イル)安息香酸 1.13 g を用い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: 酢酸エチル) で精製する他は実施例 1 の操作に準じて、(R)-4-(5-デシルオキシ-1,3-ジオキサン-2-イル)安息香酸 3,3-ジメチル-γ-ブチラクトン-2-イルエステル 0.88 g (収率 59.5%) を得た。

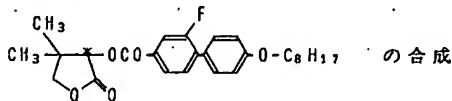
この生成物の純度は、HPLCで 99.5% であり、また、IRおよびMass分析で 476 に分子イオンビ

- 15 -

ークが認められたこと、並びに用いた原料の関係から、得られた物質が目的物であることを確認した。

また、メトラ-ホットステージFP-82にて、偏光顕微鏡下で相変化を観察したところ、 n_D 83.0~84.1℃であった。

実施例 4



実施例 1 における、4-オクチルオキシビフェニル-4'-カルボン酸 1 g に替えて 4-オクチルオキシ-2'-フルオロビフェニル-4'-カルボン酸 1.06 g を用いる以外は実施例 1 の操作に準じて、(R)-4-オクチルオキシ-2'-フルオロビフェニル-4'-カルボン酸 3,3-ジメチル-γ-ブチラクトン-2-イルエステル 0.50 g (収率 35.5%) を得た。

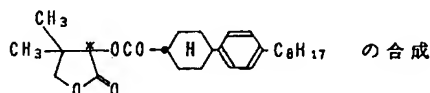
この生成物の純度は、HPLCで 99.3% であり、TLC で 1 スポットであった。また、IRおよび

- 17 -

ークが認められたこと、並びに用いた原料の関係から、得られた物質が目的物であることを確認した。

また、メトラ-ホットステージFP-82にて、偏光顕微鏡下で相変化を観察したところ、 n_D 67.2~67.7℃であった。

実施例 3



実施例 1 における、4-オクチルオキシビフェニル-4'-カルボン酸 1 g に替えてトランス-4-(4-オクチルフェニル)シクロヘキサンカルボン酸 0.98 g を用いる以外は実施例 1 の操作に準じて、(R)-トランス-4-(4-オクチルフェニル)シクロヘキサンカルボン酸 3,3-ジメチル-γ-ブチラクトン-2-イルエステル 0.29 g (収率 21.9%) を得た。

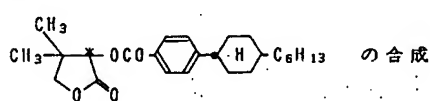
この生成物の純度は、HPLCで 98.6% であり、また、IRおよびMass分析で 428 に分子イオンビ

- 16 -

Mass分析で 456 に分子イオンピークが認められたこと、並びに用いた原料の関係から、得られた物質が目的物であることを確認した。

また、メトラ-ホットステージFP-82にて、偏光顕微鏡下で相変化を観察したところ、 n_D 79.8~80.6℃であった。

実施例 5



実施例 1 における、4-オクチルオキシビフェニル-4'-カルボン酸 1 g に替えてトランス-4-(4-ヘキシルシクロヘキシル)安息香酸 0.88 g を用いる以外は実施例 1 の操作に準じて、(R)-トランス-4-(4-ヘキシルシクロヘキシル)安息香酸 3,3-ジメチル-γ-ブチラクトン-2-イルエステル 0.87 g (収率 71.0%) を得た。

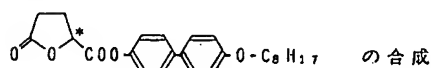
この生成物の純度は、HPLCで 99% であり、また、IRおよびMass分析で 400 に分子イオンビ

- 18 -

クが認められたこと、並びに用いた原料の関係から、得られた物質が目的物であることを確認した。

また、メトラーホットステージFP-82にて、偏光顕微鏡下で相変化を観察したところ、m.p. 105.3~106.7℃であった。

実施例 6



反応器に OCC-827mg および塩化メチレン 40ml を仕込み、溶解し、さらに 4-ジメチルアミノピリジン 48mg、4-オクチルオキシ-4'-ヒドロキシビフェニル 1.2g 並びに (S)-(+)-テトラヒドロ-5-オキソ-2-フランカルボン酸 533mg を加え、室温にて 24 時間撹拌した。

反応液を吸引濾過し、その濾液を濃縮した残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、さらにアセトン/メタノール混合溶媒で再結晶して、(S)-4-オクチルオキシビ

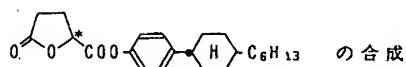
— 19 —

フェニル 1.14g を用い、他は実施例 5 の操作に準じて、(S)-4-(5-オクチルピリミジン-2-イル)フェニル 5-オキソ-テトラヒドロフラン-2-カルボン酸エステル 0.37g (収率 23.2%) を得た。

この生成物の純度は、HPLC で 99.7% であり、TIC で 1 スポットであった。また、IR および Mass 分析で 396 に分子イオンピークが認められたこと、並びに用いた原料の関係から、得られた物質が目的物であることを確認した。

また、メトラーホットステージ FP-82 にて、偏光顕微鏡下で相変化を観察したところ、m.p. 118.7~119.7℃ であった。

実施例 8



実施例 5 における、4-オクチルオキシ-4'-ヒドロキシビフェニル 1.2g に替えて、トランス-4-(4-ヘキシルシクロヘキシル)フ

— 21 —

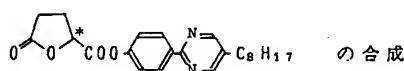
フェニル-4'-イル 5-オキソ-テトラヒドロフラン-2-カルボン酸エステル 0.18g (収率 10.9%) を得た。

この生成物の純度は HPLC で 98.2% であり、TIC で 1 スポットであった。また、IR および Mass 分析で 410 に分子イオンピークが認められたこと、並びに用いた原料の関係から、得られた物質が目的物であることを確認した。

また、メトラーホットステージ FP-82 にて、偏光顕微鏡下で相変化を観察したところ、m.p. 153.8~155.0℃ であった。

なお、比旋光度は $[\alpha]_D^{20} = +8.9^\circ$ (C = 0.78, CH₂Cl₂) であった。

実施例 7



実施例 5 における、4-オクチルオキシ-4'-ヒドロキシビフェニル 1.2g に替えて、4-(5-オクチルピリミジン-2-イル)フェノ

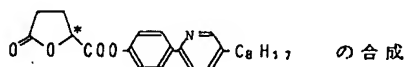
— 20 —

ール 1.06g を用い、他は実施例 5 の操作に準じて、(S)-トランス-4-(4-ヘキシルシクロヘキシル)フェニル 5-オキソ-テトラヒドロフラン-2-カルボン酸エステル 0.19g (収率 12.5%) を得た。

この生成物の純度は、HPLC で 98.2% であり、また、IR および Mass 分析で 372 に分子イオンピークが認められたこと、並びに用いた原料の関係から、得られた物質が目的物であることを確認した。

また、メトラーホットステージ FP-82 にて、偏光顕微鏡下で相変化を観察したところ、m.p. 132.4~133.0℃ であった。

実施例 9



実施例 5 における、4-オクチルオキシ-4'-ヒドロキシビフェニル 1.2g に替えて、4-(5-オクチルピリミジン-2-イル)フェノ

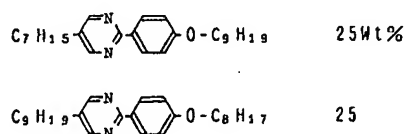
— 22 —

ル1.04gを用い、再結晶溶媒としてメチルエチルケトンを使用する以外は実施例5の操作に準じて、(S)-4-(5-オクチルビリジン-2-イル)フェニル5-オキソ-テトラヒドロフラン-2-カルボン酸エステル0.34g(収率20.9%)を得た。

この生成物の純度は、HPLCで98.8%であり、また、IRおよびMass分析で395に分子イオンピークが認められたこと、並びに用いた原料の関係から、得られた物質が目的物であることを確認した。

また、メトラ-ホットステージFP-82にて、偏光顕微鏡下で相変化を観察したところ、m.p. 123.7~124.9℃であった。

実施例10



— 23 —

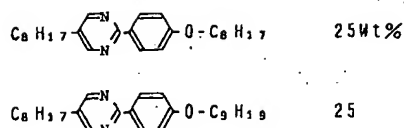
測定温度(℃)	39.8	35.8	32.8	27.8
応答時間(μsec)	255	254	267	294
自発分極(nC/cm ²)	2.6	3.9	3.9	3.9
チルト角度(°)	13.1	15.3	16.7	17.6

実施例11

実施例10において、実施例1で得られた化合物に替えて、実施例7で得られた化合物を同様の母体液晶に5Wt%添加して調製したSmC*液晶組成物を用いて実施例10と同様に応答時間、自発分極並びにチルト角度を測定した結果を下記に示す。なお、作成したSmC*液晶組成物の降温時の相転移温度(℃)は $1^{67} \text{Ch} \xrightarrow{64} \text{SnA} \xrightarrow{50} \text{SmC}^*$ であった。

測定温度(℃)	46.1	42.1	34.1	29.1
応答時間(μsec)	273	283	283	293
自発分極(nC/cm ²)	2.7	2.7	5.6	5.6
チルト角度(°)	17.2	19.6	22.5	22.7

— 25 —



上記4種のビリジン化合物からなる母体液晶(crys²⁴SmC⁵⁵Ch⁷³1単位℃)を調製した。この母体液晶に実施例1で得られた化合物を5Wt%添加し、SmC*組成物(降温時 $1^{66} \text{Ch} \xrightarrow{62.5} \text{SnA} \xrightarrow{44} \text{SmC}^*$ 単位℃)を調製した。

この組成物を、ポリビニルアルコールを塗布し、ラビング処理を施した透明電極付きガラス基板から作成した3μmギャップの液晶セルに注入して液晶素子を作成した。この液晶素子を2枚の偏光板に挟み、±25V、200Hzの矩形波を印加して、透過光強度の変化から応答時間を求めた。また、ソーヤー・タワー法にて自発分極を測定し、印加電圧の極性反転時の消光位の移動角度よりチルト角度を測定した。その結果を下記に示す。

— 24 —

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵

C 07 D 405/12

識別記号

庁内整理番号

2 1 3

8829-4C

2 3 7

8829-4C

2 3 9

8829-4C

2 4 1

8829-4C

405/14

8829-4C

407/12

3 0 7

8829-4C

407/14

8829-4C

C 09 K 19/34

6742-4H

19/42

6742-4H

WEST



Generate Collection

L1: Entry 1 of 4

File: JPAB

Jul 29, 1992

PUB-NO: JP404208277A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04208277 A

TITLE: OPTICALLY ACTIVE GAMMA-BUTYROLACTONE DERIVATIVE AND LIQUID CRYSTAL COMPOSITION CONTAINING THE SAME DERIVATIVE

PUBN-DATE: July 29, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TSUCHIYA, KAZUHIKO

SUGIURA, ATSUSHI

SUZUKI, KENJI

FUJII, TSUNENORI

INT-CL (IPC): C07D 307/33; C07D 405/12; C07D 405/12; C07D 405/12; C07D 405/12; C07D 405/14; C07D 407/12; C07D 407/14; C09K 19/34; C09K 19/42

ABSTRACT:

NEW MATERIAL: Compounds of formula R1-Z1-Z2-R2 [R1 is formula I or II; R2 is 1-16C alkyl or alkoxy; Z1 and Z2 are formulae III-VI (X is H or F), etc.].

EXAMPLE: (R)-4-(3,3-dimethyl-γ-butyrolacton-2-oxycarbonyl)-4'-octyloxybiphenyl.

USE: A ferroelectric liquid crystal.

PREPARATION: (R)-(-)-3,3-dimethyl-2-hydroxy-γ-butyrolactone of formula VII and a carboxylic acid derivative of formula VIII are subjected to dehydration condensation using dicyclohexylcarbodiimide and 4-dimethylaminopyridine.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio